

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-298716

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

(51)Int.Cl.

C07C269/06  
B01J 31/12  
C07C271/18  
// C07B 61/00

(21)Application number : 05-085855

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 13.04.1993

(72)Inventor : SOTOZONO MASAKO  
SHIMAZAKI YOSHIHARU  
KANBE HIDEYUKI

## (54) PRODUCTION OF URETHANO ESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing an urethano ester, allowing the reaction to proceed in high conversion and selectivity and capable of producing the objective compound in an extremely high yield.

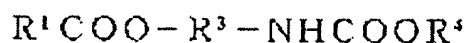


I

CONSTITUTION: A carboxylate ester of formula I (R1 is 1-6C alkyl, 2-6C alkenyl, 6-12C aryl; R2 is 1-3C alkyl), such as methyl methacrylate, and an N-hydroxyalkyl carbamate ester of formula II (R3 is 2-6C linear or branched alkyl; R4 is methyl, ethyl), such as N-hydroxyethyl carbamate methyl ester are subjected to transesterification in the presence of zinc or zirconium acetylacetonate complex as a catalyst at 60-150°C to produce an urethano ester of formula III. Since a chlorine-containing compound is not used as a reaction raw material, troubles (e.g. the corrosion of devices, the treatment of by-produced hydrochloric acid) originating from chlorine are not caused.



II



III

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-298716

(43) 公開日 平成6年(1994)10月25日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 269/06		7188-4H		
B 0 1 J 31/12		8017-4G		
C 0 7 C 271/18		7188-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-85855	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)4月13日	(72) 発明者	外園 正子 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	嶋崎 由治 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	神戸 英行 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内

(54) 【発明の名称】 ウレタノエステルの製造法

(57) 【要約】

【構成】 本発明は、触媒として亜鉛またはジルコニウムのアセチルアセトン錯体を用いて、メタクリル酸メチル等のカルボン酸エステルとN-ヒドロキシエチルカルバミン酸メチル等のN-ヒドロキシアシルカルバミン酸エステルとをエステル交換反応させてウレタノエステルを製造する方法である。

【効果】 含塩素化合物を原料に用いないため、塩素に起因する問題は生じず、高い転化率および選択率で反応が進行し、極めて高い収率でウレタノエステルが製造できる。そのため、樹脂改質剤、塗料用組成物等への利用が容易であり、蒸留による単離が収率良く行える。

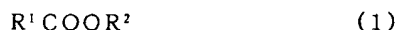
(2)

特開平6-298716

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



(式中、 $R^1$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基または炭素数6～12のアリール基であり、 $R^2$ は炭素数1～3のアルキル基である。)で表されるカルボン酸エステルと一般式(2)



(式中、 $R^3$ は炭素数2～6の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、 $R^4$ はメチル基またはエチル基である。)で表されるN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルとのエステル交換反応を触媒として亜鉛またはジルコニウムのアセチルアセトン錯体存在下に行うことを特徴とする一般式(3)



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ および $R^4$ は上記一般式(1)、(2)と同じ基を表す。)で表されるウレタノエステルの製造法

【請求項2】 カルボン酸エステルがメタクリル酸メチルである請求項1に記載のウレタノエステルの製造法。

【請求項3】 N-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルがN-ヒドロキシアセチルカルバミン酸メチルである請求項1に記載のウレタノエステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、一般式(3)で表されるウレタノエステルの製造方法に関するものである。



(式中、 $R^1$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基または炭素数6～12のアリール基、 $R^3$ は炭素数2～6の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、 $R^4$ はメチル基またはエチル基である。)

該ウレタノエステル類は熱分解によりイソシアナートに転化できる化合物であり種々のイソシアナート類合成中間体として非常に有用である。なかでも、メタクリロイルオキシアルキルカルバミン酸エステル類は、分子内にビニル結合性二重結合を有しており、ラジカル重合性モノマーとして、また更に、利用価値の高いイソシアナートアルキルメタアクリレート類の前駆体として、広範囲に用いられる有用な化合物である。

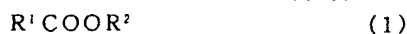
【従来の技術】ウレタノエステル類の製造方法としては、メタクリル酸クロライドとエチル-N-ヒドロキシアセチルカルバメートとを反応させる方法(米国特許第2,718,516号)が公知であるが、この方法は副生する塩酸の処理、装置の腐食または、塩酸による副反応(ハロゲン化物の生成)等多くの問題を有する。これらの問題は、含塩素化合物を反応原料に用いない方法により解決される。その方法として、カルボン酸エステルとN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルとのエステル交換反応を、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタン(DABCO)を触媒として行う方法が開

2

示されている(特開昭62-195354号公報)。しかし、この方法は触媒活性が低いため、反応転化率が低く、目的ウレタノエステルを高収率で得ることができない。更には、反応原料の一つであるN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルが、加熱により環状ウレタン(オキサゾリドン)に転化され易い性質を有していることも目的ウレタノエステルを高収率で得ることを困難にしている。すなわち本発明者らの実験によると、反応条件を変え転化率を上げた場合、原料の1つであるN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルに由来するオキサゾリドン類の副生が激増し、著しく目的ウレタノエステルの選択率が低下した。また、もう一方の反応原料である、カルボン酸エステルが不飽和カルボン酸エステルである場合、高転化率となる反応条件下ではマイケル付加および重合等の副反応割合も増加する。従ってどのような反応条件を選んでもDABCOを触媒とする限りは目的ウレタノエステルを高収率で得ることは困難である。さらには、反応後液から蒸留により目的ウレタノエステルを単離する際、DABCOが残存していると、重合等の副反応が促進され、蒸留収率が極端に低下するばかりでなく、装置に付着した重合物の除去にも非常な労力を要することになる。従って、この方法は工業的に実施することはきわめて困難である。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、カルボン酸エステルとN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルとのエステル交換反応によるウレタノエステル製造における低転化率、多量のオキサゾリドン類の副生成、蒸留時の重合等の問題を解決し、極めて高い収率で目的ウレタノエステルを得ることのできる新規で実用的な方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、カルボン酸エステルとN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルとのエステル交換反応によるウレタノエステル製造方法に関し、鋭意検討した結果、亜鉛またはジルコニウムのアセチルアセトン錯体が触媒として極めて優れた性能を有し、公知のエステル交換反応に活性があるとされるなどの触媒とも比較にならない程高い収率で目的とするウレタノエステルを生成することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、一般式(1)



(式中、 $R^1$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基または炭素数6～12のアリール基であり、 $R^2$ は炭素数1～3のアルキル基である。)で表されるカルボン酸エステルと一般式(2)



(式中、 $R^3$ は炭素数2～6の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、 $R^4$ はメチル基またはエチル基である。)で表されるN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルとのエステル交換反応を触媒として亜鉛またはジルコニウムのアセチルアセトン錯体存在下に行うこと

(3)

特開平6-298716

3

を特徴とする一般式(3)



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ および $R^4$ は上記一般式(1)、(2)と同様)で表されるウレタノエステルの製造法を提供するものである。本発明に用いる前述一般式(1)で表されるカルボン酸エステルは、具体的に例示すると、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピルなどが挙げられるが、本発明はこれらに限られるものではない。本発明で用いられる一般式(2)で表されるN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルは公知のアルカノールアミンとクロロギ酸エステルとの反応(米国特許第2,718,516号)、又は、アルカノールアミンと炭酸エステルとの反応(特開昭62-195354号公報、特表平1-503627号公報)により容易に製造できる化合物である。具体的に例示すると、N-ヒドロキシエチルカルバミン酸メチル、N-ヒドロキシプロピルカルバミン酸メチル、N-ヒドロキシブチルカルバミン酸メチル、N-ヒドロキシペンチルカルバミン酸メチル、N-ヒドロキシヘキシルカルバミン酸メチルなどが挙げられるが、本発明はこれに限られるものではない。本発明における触媒は亜鉛またはジルコニウムのアセチルアセトン錯体である。それら触媒は無水物でも含水和物でもよく、市販のものがそのまま使用できる。使用量は原料であるヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルに対して、0.05~5モル%、好ましくは、0.1~2モル%の範囲で使用される。触媒の添加方法は、一度に仕込む方法あるいは溶媒に溶解させてから添加する方法、分割添加する方法のいずれも採用可能であるが、一度に仕込む方法が簡便である。また、本反応は平衡反応であり、目的物を高収率で得るためには副生するアルコールを反応系外へ除去する事が望ましい。その方法として、減圧蒸留によって副生するアルコールを留去しながら反応を進める方法、気体(窒素、アルゴン、ヘリウム、酸素、空気等)を反応液内に送り込み、副生するアルコールを同伴させ反応系外に留去する方法、また、アルコールと共沸する溶媒を添加し溶媒と共に副生するアルコールを反応系外に留去する方法等が挙げられる。反応は無溶媒下または溶媒存在下に行うことができる。溶媒存在下に反応を行う場合、使用できる溶媒の種類としては、原料のカルボン酸エステル、N-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステル、触媒のアセチルアセトン錯体及び反応生成物のカルバメート、アルコールに対し不活性なものであれば、特に限定されるものでなく例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素類、

4

ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類等が挙げられる。特に、副生するアルコールを共沸により反応系外に除去できる溶媒の使用が好ましく、具体的には前記芳香族炭化水素類、脂肪族または脂環式炭化水素類系の溶媒が好適である。また、用いるカルボン酸エステルの沸点によっては、カルボン酸エステルを副生するアルコールとの共沸剤として利用し、アルコールの留去をより速やかにすることもできる。本発明において、カルボン酸エステルとヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルの使用モル比(カルボン酸エステル/ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステル)は0.2~10.0好ましくは、1.1~5.0の範囲である。本反応は常圧、又は、減圧下でも実施できる。反応温度は60~150℃、特に不飽和カルボン酸エステルを用いる場合は、重合等を抑制するために好ましくは60~100℃、その他のカルボン酸エステルについては副反応を抑制するために60~130℃が好ましい。反応時間は使用する原料の種類と量、圧力、温度、触媒量等によって変わるが通常5~10時間である。また、不飽和カルボン酸エステル等の重合性を持つカルボン酸エステルを原料として用いる場合、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジンなどの公知の重合禁止剤を使用することができる。その添加量は反応液に対して、10~10000ppmの範囲である。また、重合禁止剤として酸素分子を用いることも有効である。この場合、空気を反応液内に送り込み副生するアルコールを同伴させる方法が好ましい。反応後の液から、蒸留により目的ウレタノエステルを単離するに際しては、あらかじめ触媒を除去する操作は不要であり、反応後液はそのまま蒸留に供しても何等さしつかえない。

【発明の効果】本発明の方法によれば、含塩素化合物を原料に用いないため、塩素に起因する従来技術の問題は生じない。本発明の方法では、新規な触媒を用いることにより非常に高い転化率および選択率で目的反応が進行し、極めて高い収率で目的ウレタノエステルを製造することができる。それ故、反応後の液から過剰仕込み分のカルボン酸エステルおよび生成メタノールを留去するだけでも、樹脂改質剤、塗料用組成物等に利用可能である。蒸留による精製を要する場合でも、重合等の副反応がおこることなく、高い単離収率が得られる。

【実施例】次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、N-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステル基準の転化率、選択率、収率は次の定義に従った。

N-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステル基準の転化率(モル%) = (反応したN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルのモル数/供給したN-ヒドロキシ

(4)

特開平6-298716

5

アルキルカルバミン酸エステルのモル数) × 100  
 N-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステル基準の選  
 択率(モル%) = (生成したウレタノエステルのモル数  
 / 反応したN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステ  
 ルのモル数) × 100

N-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステル基準の収  
 率(モル%) = (生成したウレタノエステルのモル数/  
 供給したN-ヒドロキシアルキルカルバミン酸エステ  
 ルのモル数) × 100

## 実施例1

攪はん機、温度計、空気導入管、分留塔を備えた内容積  
 100ml フラスコにメタクリル酸メチル50g (0.  
 5モル)、N-ヒドロキシエチルカルバミン酸メチル1  
 1.9g (0.1モル) および触媒として亜鉛アセチル  
 アセトナート ( $Zn(acac)_2$ ) 0.3g を仕込  
 み、乾燥させた空気を導入(40ml/min) しなが  
 ら100℃にて反応を行った。反応開始後、生成したメ  
 タノールをメタクリル酸メチルと共に反応系外に留出さ  
 せながら7時間反応させた。反応液をガスクロマトグラ  
 フィーにより分析し、N-ヒドロキシアルキルカルバミ  
 ン酸エステル基準の転化率、選択率、収率を求めた。結  
 果を表1に示す。

## 実施例2

メタクリル酸メチル50g (0.5モル)、N-ヒドロ  
 キシエチルカルバミン酸メチル11.9g (0.1モ  
 ル)、亜鉛アセチルアセトナート ( $Zn(acac)_2$ ) 1.5g および重合禁止剤としてフェノチアジ  
 ンを0.6g 仕込んだ以外は実施例1と同様にして反応  
 および分析を行い、表1に示す結果を得た。

## 実施例3

メタクリル酸メチル50g (0.5モル)、N-ヒドロ  
 キシエチルカルバミン酸メチル11.9g (0.1モ  
 ル) および触媒としてジルコニウムアセチルアセトナ  
 ート ( $Zr(acac)_4$ ) 0.1g を仕込み、乾燥させ  
 た空気を導入(50ml/min) すると共に表1に示  
 す条件で反応させた以外は実施例1と同様にして反応を  
 行い、分析した結果を表1に示す。

## 実施例4

攪はん機、温度計、分留塔を備えた内容積100ml フ  
 ラスコにメタクリル酸メチル40g (0.4モル)、N  
 -ヒドロキシエチルカルバミン酸メチル23.8g

6

(0.2モル) および触媒としてジルコニウムアセチル  
 アセトナート ( $Zr(acac)_4$ ) 0.4g を仕込  
 み、400mmHg で攪はんしながら加熱した。反応に  
 伴い副生したメタノールはメタクリル酸メチルとの共沸  
 物として留出させながら表1に示す条件で反応を行っ  
 た。実施例1と同様にして分析を行い、表1に示す結果  
 を得た。なお、反応液から軽沸点成分を留去した後、減  
 圧蒸留(1mmHg、130℃)し、メタクリロイルオ  
 キシエチルカルバミン酸メチルを蒸留収率90%で得  
 た。

## 実施例5

攪はん機、温度計、分留塔を備えた内容積1000ml  
 フラスコにメタクリル酸メチル700g (7モル)、N  
 -ヒドロキシエチルカルバミン酸メチル166.6g  
 (1.4モル) および触媒としてジルコニウムアセチル  
 アセトナート ( $Zr(acac)_4$ ) 8.19g を仕込  
 み、400mmHg で攪はんしながら加熱した。反応に  
 伴い副生したメタノールはメタクリル酸メチルとの共沸  
 物として留出させながら表1に示す条件で反応を行っ  
 た。実施例1と同様にして分析を行い、表1に示す結果  
 を得た。

## 実施例6

攪はん機、温度計、冷却管を備えた内容積20ml フラ  
 スコに安息香酸プロピルエステル5g (0.04モ  
 ル)、N-ヒドロキシエチルカルバミン酸メチル1.1  
 9g (0.01モル)、触媒としてジルコニウムアセチ  
 ルアセトナート ( $Zr(acac)_4$ ) 0.1g 仕込  
 み、表1に示す条件で反応を行った。実施例1と同様  
 にして分析を行い、表1に示す結果を得た。

## 30 比較例1

メタクリル酸メチル30g (0.3モル)、N-ヒドロ  
 キシエチルカルバミン酸メチル11.9g (0.1モ  
 ル) および触媒として1,4-ジアザビシクロ(2,  
 2,2)-オクタン0.4g を仕込み、乾燥させた空  
 気を導入(30ml/min) した以外は実施例1と同様  
 にして反応および分析を行った。結果を表1に示す。な  
 お、反応液から軽沸点成分を留去した後、減圧蒸留(1  
 mmHg、130℃)したが、蒸留器ボトムで重合し、  
 目的物は殆ど留出しなかった。

【表1】

(5)

特開平6-298716

7

8

	反応温度 (°C)	時間	転化率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
実施例 1	100	7	90	90	81
実施例 2	100	7	90	90	81
実施例 3	90	6	99	100	99
実施例 4	90	7	80	99	79
実施例 5	90	5	98	99	97
実施例 6	90	5	58	87	50
比較例 1	90	6	86	78	67

## 比較例 2

攪はん機、冷却管を備えた内容積 30 ml フラスコにメ  
タクリル酸メチル 7.5 g (0.075 モル)、N-ヒ  
ドロキシエチルカルバミン酸メチル 3 g (0.025 モ  
ル) および触媒として鉄アセチルアセトナート (Fe  
(acac)<sub>3</sub>) 0.05 g を仕込み、100°C にて加  
熱攪はんした。2 時間後、メタクリル酸メチルが重合し

て、液はスラリー状になった。

## 比較例 3

触媒として銅アセチルアセトナート (Cu (acac)  
<sub>2</sub>) 0.05 g を仕込んだ以外は比較例 2 と同様に反応  
を行った。2 時間後、反応液をガスクロマトグラフィー  
により分析したところ、N-ヒドロキシアルキルカルバ  
ミン酸エステル基準の収率は、1.5% であった。